

EMPLEO DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA Y LA DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN LA CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADOR DE CRAQUEO FCC SOMETIDO A PROCESO DE DESACTIVACIÓN HIDROTÉRMICA.

Balmayor M., Dago Morales A., Fernández R., Gómez J.L., Esquivel N., Bustamante E.

Centro de Investigaciones del Petróleo, CEINPET.
Author to whom correspondence should be addressed.

Recibido: 11 de septiembre de 2002

Aceptado: 27 de febrero de 2003

Palabras claves: catalizador FCC, caracterización de catalizador FCC, caracterización de catalizador FCC por FT-IR y DRX.

Key words: FCC catalyst, characterization of FCC catalyst, FT-IR and XRD characterization of FCC catalyst.

RESUMEN: Se empleó la espectroscopía infrarroja, la difracción de rayos-X y el análisis de microactividad en el seguimiento del proceso de desactivación hidrotérmica -a nivel de laboratorio- de un catalizador de craqueo catalítico FCC del tipo REY. En la evaluación del proceso de desactivación mediante difracción de rayos-X se emplearon los análisis de por ciento de cristalinidad -asociado a la concentración de zeolita faujasita, fase activa del catalizador- y la determinación del parámetro de la celda unidad a_0 de la mencionada zeolita. Se observó que el parámetro cristalográfico a_0 disminuye a medida que avanza el proceso de desactivación, lo cual indica que está ocurriendo la contracción de la celda de la zeolita producto del efecto de desaluminación. En este trabajo se demuestra que el procedimiento analítico utilizado para la determinación del por ciento de cristalinidad por difracción de rayos-X conduce a una sobrevaloración de este índice cuando en el proceso de desactivación está presente de manera apreciable la desaluminación de la zeolita. En este estudio se propone el empleo de la espectroscopía infrarroja como método alternativo para el seguimiento de procesos de desactivación, específicamente, la variación de intensidad de las zonas de bandas de absorción presentes entre 400-700 cm^{-1} que están asociadas a vibraciones de deformación de enlaces individuales del tetraedro Al_2SiO_4 y enlaces Al_2SiO_4 en su conjunto. Las mediciones de microactividad reflejan el comportamiento de la desactivación hidrotérmica en función del tiempo de tratamiento y corroboraron los resultados obtenidos por difracción de rayos-X y espectroscopía infrarroja

ABSTRACT: Infrared spectroscopy, powder X-ray diffraction and micro-activity test were used to study a laboratory process of hydrothermal deactivation of FCC cracking catalyst REY type. In the evaluation of the

deactivation process by means of X-ray diffraction, two analysis were used: the crystallinity percentage analysis associated with the zeolite faujasite concentration, active phase of the catalyst, and the analysis to calculate the unit cell of the above-mentioned zeolite. As a result, the crystallographic parameter a_0 goes down as the deactivation process takes place, which means that the zeolite cell is shrinking due to the dealumination effect. The present study shows that the analytic procedure used to determine the crystalline percentage by X-ray diffraction leads to an over determination of this parameter whenever the dealumination of zeolite faujasite is present in the deactivation process. The objective of the present work was to study the use of infrared spectroscopy as an alternative method to follow the deactivation process, specially the variation of the absorption band intensity in the range 400-700 cm^{-1} associated with the vibration of deformed tetrahedron

Al₂SiO₄ individual bonds and Al₂SiO₄ bonds as a whole. The micro-activity measurements show the hydrothermal deactivation behaviour according to the exposure time and proved the obtained results by using X-ray diffraction and infrared spectroscopy.

INTRODUCCIÓN

El craqueo catalítico es uno de los procesos más importantes de la industria del petróleo, se lleva a cabo en reactores de lecho fluidizado (Fluidized Catalytic Cracking) y el proceso se conoce en la industria como FCC. Mediante el proceso FCC se logra la conversión del gasóleo pesado y otros residuos de petróleo en productos valiosos como son el gas licuado del petróleo y gasolinas de alto índice de octano.¹

Los catalizadores que se utilizan en esta tecnología están constituidos por una mezcla compleja de zeolita faujasita tipo Y ultraestable, en su variada composición están presentes: zeolita HY, zeolita Y ultraestable, zeolita Y con tierras raras incorporadas (REY) y zeolita ZSM-5 como aditivo, soportadas todas en una matriz de sílice y alúmina.²

Una utilización adecuada del catalizador en el proceso de craqueo es determinante, tanto en el mecanismo de las transformaciones operadas en los hidrocarburos, como en la composición de los productos obtenidos, de ahí la importancia de establecer un control adecuado de su desactivación. La espectroscopía infrarroja y la difracción de rayos-X son técnicas idóneas para el seguimiento del proceso de desactivación de los catalizadores de craqueo FCC, en ocasiones los resultados obtenidos por ambas técnicas se pueden correlacionar y en otros casos se complementan.

Dos parámetros importantes a medir en el proceso de desactivación son el porcentaje % de cristalinidad, asociado con el % de zeolita tipo faujasita presente en el catalizador, y el parámetro de la celda unidad de la faujasita que es sumamente sensible a su composición química.³ La desaluminación de una zeolita

conduce a una mayor definición de los máximos de difracción producto de un mayor orden estructural; tiene implícito además cambios entre las relaciones de intensidad de sus máximos de difracción y la disminución del parámetro de la celda unidad producto de la contracción de la estructura cristalina. Gianneto y colaboradores² reportaron que en el caso de zeolitas desaluminadas existen determinados máximos de difracción que aumentan su intensidad, esto puede conducir a una sobrevaloración del % de cristalinidad calculado por difracción de rayos-X. En este caso la espectroscopía infrarroja puede brindar una valiosa información complementaria producto de la existencia de vibraciones estructurales tipo TO₄ que son sensibles a modificaciones estructurales.^{4,5}

En este trabajo se reporta la caracterización por difracción de rayos-X y espectroscopía infrarroja de un catalizador de craqueo tipo REY sometido a un proceso de desactivación hidrotérmica a diferentes períodos de tiempo. Con la finalidad de obtener una adecuada precisión del parámetro de la celda unidad se utilizó el método de Ajuste de Perfil.^{6,7} Este método permite el refinamiento de parámetros cristalográficos, geométricos y de perfil de los máximos de difracción sin un conocimiento previo de los datos estructurales de la muestra, al igual que el método de Rietveld⁸ tiene la virtud de utilizar toda la información del patrón de difracción.

MATERIALES Y MÉTODOS

En el estudio se utilizó catalizador FCC del tipo zeolita REY, el cual fue sometido a un proceso de desactivación hidrotérmica a 750°C a diferentes períodos de tiempo: 2, 4, 8 y 12 horas.

Los patrones de difracción se registraron en el difractómetro policristalino HZG-4, se utilizó radiación K α de Co. Las intensidades de los haces difractados se midieron punto a punto en el intervalo angular 2 Θ = 4-50°. En la

determinación del parámetro de la celda unidad se empleó el método de Ajuste de Perfil; se utilizó la función pseudo-Voigt como función de ajuste del perfil de los máximos de difracción. En el proceso de ajuste la estrategia de refinamiento adoptada fue la de refinar sólo dos parámetros a la vez, uno de ellos fue siempre el parámetro cristalográfico a₀ y el otro se seleccionó entre los parámetros de perfil de los máximos (UVW), los cuales se fueron fijando en la medida que se iban refinando. En el ajuste de perfil y refinamiento del modelo se utilizó el sistema de programas FullProf.^{9,10}

La determinación del por ciento de cristalinidad se llevó a cabo según el procedimiento establecido por el procedimiento IMA.¹¹ Esta norma permite determinar el % de cristalinidad, término que esta asociado con el por ciento de zeolita tipo faujasita presente en el catalizador- mediante la relación entre la suma de intensidades de las reflexiones (331) y (533) de la muestra y de un patrón tomado como referencia, y la aplicación de un factor de corrección que tiene en cuenta la relación entre los coeficientes de absorción másico de la muestra y referencia. Este estudio se realizó en el difractómetro Philips PW-1750/71 y se utilizó radiación K α de Cu.

Los espectros infrarrojos se obtuvieron en un espectrofotómetro FT-MIR modelo Génesis II de la firma Mattson. En la preparación de la muestra se utilizó la técnica de tableta de bromuro de potasio. Los espectros se registraron entre 400-4000 cm⁻¹, con intervalos de registro de 4 cm⁻¹ y 32 barridos por punto. Se calcularon las intensidades de las bandas de absorción presentes en las siguientes zonas: 400-700 y 900-1200 cm⁻¹. En el registro y procesamiento de los espectros se utilizó el sistema de programas WINFIRST.¹²

La microactividad fue determinada en el equipo MAT, dotado de un reactor de pistón acoplado a una bomba de inyección. Los efluentes obtenidos de la reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa en el equipo PYE Unicam 104, con detector de conductividad

térmica. Las muestras líquidas se analizaron en un cromatógrafo gaseoso CROMPACK CP-9001 con detector FID. El inyector empleado fue el gasoleo de vacío "Cabiunas" método homologado con la Fabrica

Carioca de Catalizadores (FCC) de Brasil.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se reporta la muestra objeto de estudio, así como los datos de los diferentes períodos de tiempo de desactivación hidrotérmica a que fue sometida.

Tabla 1 Muestras objeto de estudio y tratamiento de desactivación hidrotérmica.

Muestra	Descripción
M-1	Catalizador fresco
M-2	Catalizador desactivado (750°C) 2h
M-3	Catalizador desactivado (750°C) 4h
M-4	Catalizador desactivado (750°C) 8h
M-5	Catalizador desactivado (750°C) 12h

En la tabla 2 se reportan los datos cristalográficos y del proceso de refinamiento de los patrones de polvos. En la tabla #3 se reportan los resultados del refinamiento del parámetro cristalográfico a_0 , así como el índice de criterio de ajuste R_p . Los índices de ajuste obtenidos en el proceso de refinamiento son satisfactorios. Mediante la utilización del

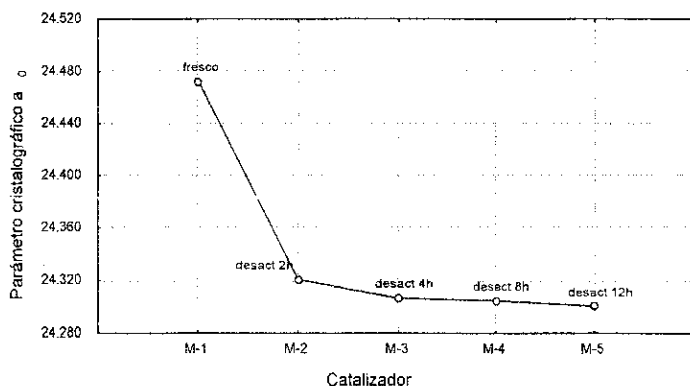
método de Ajuste de Perfil se obtienen los valores del parámetro de la celda unidad con una precisión adecuada (las desviaciones standard estimadas se reportan entre paréntesis), la precisión obtenida tiene un orden de magnitud superior a la reportada por el método de la ASTM establecido al efecto.³ En la figura 1 se observa que el parámetro de la celda disminuye a medida que avanza el proceso de desactivación hidrotérmica; este comportamiento indica que está ocurriendo la contracción de la celda producto del efecto de desaluminación.² A partir de las cuatro horas de tratamiento la variación del parámetro de la celda deja de ser apreciable.

Tabla 2 Datos cristalográficos y del proceso de refinamiento del parámetro de la celda unidad a_0 .

Equipo utilizado	Difractómetro de polvos HZG-4
Longitud de onda empleada	$K\alpha$ Co (1.79021 Å)
Rango 2θ	5-50°
Paso	0.05°
Tiempo de medición por paso	7 s
Número de datos experimentales	921
Grupo espacial de la faujasita y parámetro cristalográfico inicial a_0	Fd3m 24.681 Å
Función de ajuste del perfil	Pseudo-Voigt
Factor de escala (no se refina)	5.2012×10^{-6}
Número de parámetros a refinar	2
Parámetros de ajuste de perfil	U, V y W
Criterio de ajuste utilizado	$R_p = \{ \sum w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2 / \sum w_i [y_i(\text{obs})]^2 \}^{1/2}$

Tabla 3 Resultados del refinamiento de los parámetros de la celda unidad a_0 .

Muestra	Descripción	Parámetro a_0 (Å)	R_p
M-1	catalizador fresco	24,473 (4)	15,3
M-2	catalizador desactivado (750°C) 2h	24,321 (4)	16,1
M-3	catalizador desactivado (750°C) 4h	24,307 (3)	13,9
M-4	catalizador desactivado (750°C) 8h	24,305 (4)	14,3
M-5	catalizador desactivado (750°C) 12h	24,301 (4)	14,5

Figura 1: Variación del parámetro cristalográfico a de catalizador FCC fresco y sometido a proceso de desactivación.


El por ciento de cristalinidad de las muestras M-1, M-3 y M-5 se reporta en la tabla #4. Los resultados obtenidos indican que la cristalinidad no varía con el tratamiento realizado. Este resultado contradictorio está relacionado con el mayor orden estructural que alcanza la zeolita en la medida que pierde átomos de aluminio de su enrejado cristalino, lo cual conduce a una mayor definición de los máximos de difracción, así como a cambios apreciables de sus intensidades relativas. Gianneto y colaboradores [2] reportan las reflexiones (220), (311) y la (331) como las más sensibles a este efecto. Por lo cual el procedimiento que se establece en la norma IMA [11] que sólo utiliza dos máximos de difracción el (331) y el (533) en sus cálculos no es adecuado para el seguimiento de procesos de desactivación cuando está presente de manera apreciable el efecto de desaluminación.

Tabla 4. Resultados de la determinación del % de cristalinidad de catalizador de craqueo FCC sometido a proceso de desactivación hidrotérmica.

Muestra	Descripción	% de cristalinidad
M-1	Catalizador fresco	29.0±1.0%
M-3	Catalizador desactivado (750°C) 4h	29.2±1.0%
M-5	Catalizador desactivado (750°C) 12h	29.8±1.0%

Las zonas de vibraciones características del espectro infrarrojo medio sensibles a los cambios estructurales de los catalizadores FCC que fueron objeto de estudio se destacan a continuación:

Zona entre 400-700 cm^{-1} ,

vibraciones de deformación de enlaces individuales del tetraedro Al_2SiO_4 y

enlaces Al_2SiO_4 en su conjunto.

Zona entre 900-1100 cm^{-1} ,

vibraciones de la valencia asimétrica y simétrica del enlace Al-Si-O .

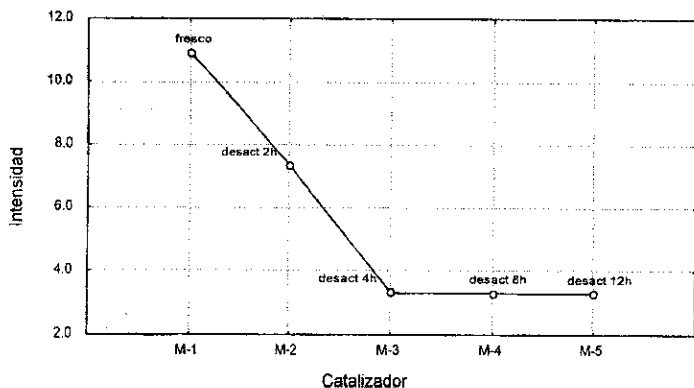
En la Tabla 5 se reporta la intensidad de las bandas de absorción en las zonas entre 400-700 y 900-1100 cm^{-1} . Los resultados obtenidos muestran una disminución en la intensidad de ambas zonas, así como un pequeño corrimiento a frecuencias más altas debido al efecto de desaluminación reportado con anterioridad por Gelin y colaboradores.⁵ En las figuras #2 y #3 se presenta la intensidad de las bandas de absorción de las zonas de vibraciones 400-700 y 900-1100 cm^{-1} , respectivamente, del catalizador fresco y desactivado. En la figura #2 se observa que a partir de cuatro horas de tratamiento hidrotérmico no se presenta una disminución apreciable de la intensidad de estas bandas de absorción, este comportamiento permite utilizar la variación de intensidad de esta zona de bandas para estimar el tiempo óptimo de desactivación, que en este experimento en particular es de cuatro horas.

La zona de bandas entre 900-1100 cm^{-1} (figura 3), presenta un comportamiento diferente, la intensidad tiende a disminuir de forma gradual y después de ocho horas de tratamiento hidrotérmico tiende a cero (la intensidad de la muestra M-5 con doce horas de tratamiento es despreciable). Este resultado indica que de las zonas de bandas estudiadas la zona entre 400-700 cm^{-1} es la más adecuada para el seguimiento del proceso de desactivación del catalizador. Los resultados obtenidos muestran que la espectroscopia FT-MIR puede emplearse como método alternativo en estudios de desactivación.

Tabla 5. Intensidad de las bandas de absorción en las zonas entre 400-700 y 900-1100 cm^{-1} .

Muestra	Descripción	Area de la zona (400-700) cm^{-1}	Area de la zona (900-1100) cm^{-1}
M-1	Catalizador fresco	10.92	139.75
M-2	Catalizador desactivado (750°C) 2h	7.34	120.57
M-3	Catalizador desactivado (750°C) 4h	3.34	110.85
M-4	Catalizador desactivado (750°C) 8h	3.32	94.99
M-5	Catalizador desactivado (750°C) 12h	3.30	----

Figura 2: Intensidad de las bandas de absorción entre 400 - 700 cm^{-1} de catalizador FCC fresco y sometido a proceso de desactivación.



Las mediciones de microactividad corroboran los resultados obtenidos por difracción de rayos-X y espectroscopia infrarroja. En la figura #4 se reporta el por ciento de conversión del catalizador desactivado con vapor a diferentes periodos de tiempo. Se observa como disminuye la actividad a medida que aumenta el tiempo de tratamiento hidrotérmico, nótese que por encima de cuatro horas de tratamiento no se observan cambios apreciables en la actividad del catalizador.

Figura 3: Intensidad de las bandas de absorción entre 900 - 1100 cm^{-1} de catalizador FCC fresco y sometido a proceso de desactivación.

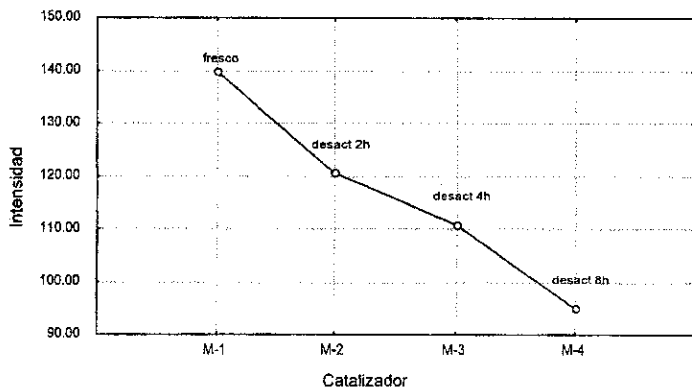
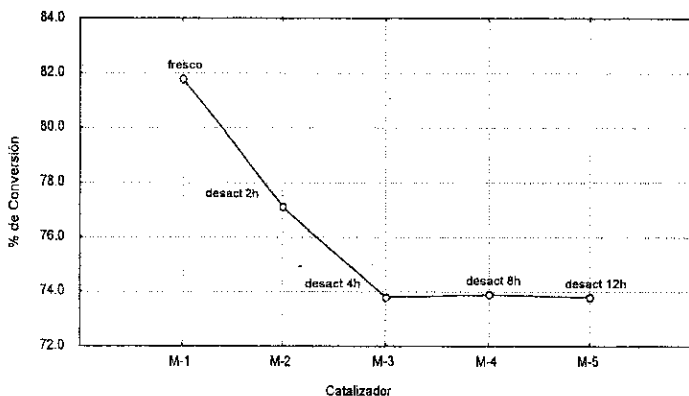


Figura 4: Conversiones del catalizador FCC fresco y sometido a proceso de desactivación.



CONCLUSIONES

El procedimiento establecido en la norma IMA 721.0-085 para la determinación del por ciento de cristalinidad de catalizadores de craqueo FCC conduce a una sobre valoración de este parámetro cuando en el

proceso de desactivación esta presente de forma apreciable el efecto de desaluminación.

La variación en la intensidad de la zona de bandas de absorción del espectro infrarrojo entre 400-700 cm^{-1} puede emplearse como procedimiento alternativo para el seguimiento del proceso de desactivación hidrotérmica de catalizadores de craqueo FCC.

BIBLIOGRAFÍA

1. Marcilly, C.R. **Topics in Catalysis**, 13, 357-366, 2000.
2. Gianneto G.P., Montes A.R. and Rodríguez G.F. **Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**. 2 ed. Editorial Innovación Tecnológica, UCV, 2000.
3. ASTM. D3942-91 Standard Test Method for Determination of the Unit Cell Dimension of a Faujasite-Type Zeolite, 1991.
4. Rabo J.A. **Zeolite Chemistry and Catalysis**, Chapter 3, American Chemical Society, 118-284, 1976.
5. Gelin, P. and Gueguen C. **Applied Catalysis**, 38, 225-33, 1988.
6. Langford J.I. and Louër D. **J Appl Crystallogr**, 24, 149-55, 1991.
7. Young R.A. **The Rietveld Method**. International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1995.
8. McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louer D. and Scardi P. **Applied Crystallography**, 32, 36-50, 1999.
9. Rodríguez-Carvajal J. FullProf 98, versión 02, Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), March 1998.
10. Rodríguez-Carvajal, J. **Commision on Powder Diffraction. Newsletter** 26, 12-19, 2001.
11. IMA 721.0-085 Determinação do teor molecular sieve por difração de raio-X. **Fábrica Carioca de Catalizadores**, 1995.
12. Win-FIRST, version 3.1, Mattson Instruments, Madison, WI, 1996.